

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-038324

(43)Date of publication of application : 13.04.1981

(51)Int.Cl.

C08G 73/10

(21)Application number : 54-113558

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 06.09.1979

(72)Inventor : SASAKI YOSHIKAZU

INOUE HIROSHI

SASAKI ICHIRO

ITAYA HIROSHI

KASHIMA MIKITO

(54) PREPARATION OF POLYIMIDE SOLUTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a highly concentrated and homogeneous polyimide solution having definite viscosity, stably, by prepolymerizing a specific tetracarboxylic acid with an aromatic diamine in a phenolic compound as a solvent, and then polymerizing the prepolymer in a closed system.

CONSTITUTION: The titled composition is prepared by (1) prepolymerizing (A) a tetracarboxylic acid component composed mainly pref. $\geq 90\text{mol}\%$ of 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid with (B) an aromatic diamine component composed mainly (pref. $\geq 70\text{mol}\%$) of 4,4'-diaminodiphenyl ether in (C) a phenolic compound as a solvent, raising the temperature to $100\text{W}200^\circ\text{C}$, (pref. $120\text{W}195^\circ\text{C}$), and (2) polymerizing the prepolymer in a closed system at $100\text{W}300^\circ\text{C}$ until the partial pressure of water in the reaction system and the water content of the polymerization liquid become constant, if necessary adding water to the reaction system. The amount of (A) is equimolar to (B), and the amount of (C) is selected to attain the concentration of (A)+(B) of $5\text{W}20\text{wt}\%$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-37136

⑬ Int. Cl.⁴
C 08 G 73/10識別記号
1 0 1
N T F庁内整理番号
A-8016-4J

⑭ 公告 昭和63年(1988)7月22日

発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 ポリイミド溶液の製造方法

⑯ 特 願 昭54-113558

⑰ 公 開 昭56-38324

⑱ 出 願 昭54(1979)9月6日

⑲ 昭56(1981)4月13日

⑳ 発 明 者 佐々木 義和 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方樹脂研究所内
㉑ 発 明 者 井 上 浩 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方樹脂研究所内
㉒ 発 明 者 佐々木 一郎 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内
㉓ 発 明 者 板 谷 博 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内
㉔ 発 明 者 加 島 幹人 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内
㉕ 出 願 人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
審 査 官 小 林 均

1

2

㉖ 特許請求の範囲

1 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類を主成分とするテトラカルボン酸成分と、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを主成分とする芳香族ジアミン成分とを、実質的に等モル使用し、フェノール化合物の溶媒中で、100~200℃まで昇温しながら、重合液の回転粘度が50ポイズ以下となるまで0.1~5時間前重合し、

次いで、その前重合液を、密閉系で、水の存在下に、反応系の水分圧が0.1~20kg/cm²の範囲内で、ならびに、重合液の水分率が0.01~10%の範囲内でそれぞれ一定(平衡)となるまで、100~300℃の重合温度で後重合することを特徴とするポリイミド溶液の製造方法。

発明の詳細な説明

この発明は、テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とを、フェノール化合物の溶媒中で、一挙に重合・イミド化して、ポリイミド溶液を製造する方法に係るものである。

特に、この発明は、前記の重合・イミド化を、少なくとも重合の最終段階において、反応系を密

閉系となし、しかも、水の存在下に行うことによつて、ポリイミド溶液の回転粘度およびポリイミドの重合度(後述の対数粘度で示す)を調節する方法を提供するものである。

5 この発明の方法によつて得られるポリイミド溶液は、優れた物性を有するポリイミドフィルムなどの成形物を製造することができるものである。

従来、ポリイミドは、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とからポリアミツク酸を製造し、次いでそのポリアミツク酸を種々の方法でイミド化して製造する方法(一般にポリイミドの2段階製造法と言われる)が、一般的に知られていた。

最近、ポリイミドの溶液を製造する方法として、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを、有機極性溶媒中、高温において生成する水を除去しながら1段階で重合とイミド化とを行つて、均一なポリイミド溶液を製造する方法が、各種提案されつつある。その1段階法としては、例えば、特開昭50-113597号公報に、ビフェニルテトラカルボン酸類を主成分とするテトラカルボン酸成分と、アルキレンジアミンまたは芳香族ジアミンを

主成分とするジアミン成分とを、略等モル、有機極性溶媒中、高温で、生成する水を除去しながら、1段階で重合とイミド化反応させるポリイミド溶液の製造方法が記載されている。

しかしながら、公知の1段階製造法では、重合液の粘度が高温下に比較的短時間で著しく増大してしまいうので、生成するポリイミドの重合度およびポリイミド溶液の回転粘度を調節することが、非常に困難であり、目標とするポリイミド溶液を再現性よく自由に得ることがほとんどできないのである。このことは、品質の安定しないポリイミド溶液しかできないことを意味し、そのような不安定な品質のポリイミド溶液からは、品質の安定したポリイミドフィルムなどの成形品が得られないばかりか、その成形条件を各品質のポリイミド溶液に合わせる必要が生じ、連続的な成形が不可能となつて著しく生産性が低下する原因となるのである。

この発明者らは、テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とから、有機極性溶媒中、高温において、実質的に1段階で重合とイミド化を行つて、ポリイミド溶液を製造する方法において、生成するポリイミドの重合度およびポリイミド溶液の回転粘度を簡単な方法で自由に調整する方法について鋭意研究した結果、前述の重合・イミド化において、前重合した後、その重合液の反応系を密閉系とし、必要であれば反応系に水を添加し、反応系の水蒸気分圧（水分圧という）および重合液内の水分率が一定（平衡）となるまで、水の存在下、高温で後重合することによつて、所望の回転粘度のポリイミド溶液が得られることを*

*見出し、この発明を完成した。

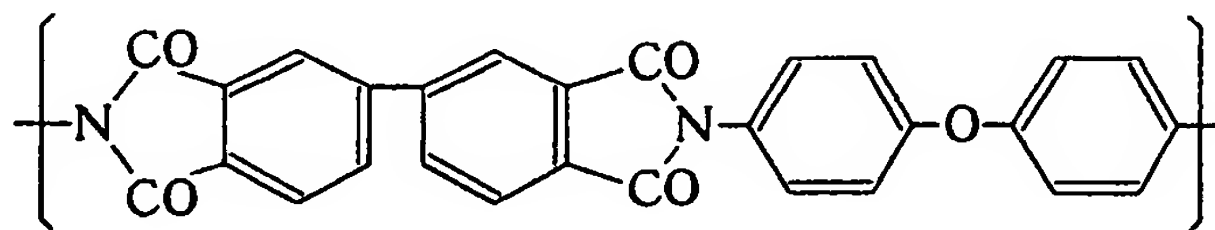
すなわち、この発明は、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類を主成分とするテトラカルボン酸成分と、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを主成分とする芳香族ジアミン成分とを、実質的に等モル使用し、フェノール化合物の溶媒中で、100~200°Cまで上昇しながら、重合液の回転粘度（140°C）が50ポイズ以下となるまで0.1~5時間前重合し、

次いで、その前重合液を、密閉系で、水の存在下に、反応系的水分圧が0.1~20kg/cm²の範囲内で、ならびに、重合液の水分率が0.01~10%の範囲内でそれぞれ一定（平衡）となるまで、100~300°Cの重合温度で後重合することとを特徴とするポリイミド溶液の製造方法に関する。

この発明の方法によつて、所望の重合度のポリイミドを含有し所望の回転粘度を有するポリイミド溶液を、再現性よく自由に製造することが可能となつたのである。これによつて、品質の安定したポリイミドフィルムなどの成形品を容易に製造することが可能となつたのである。したがつて、この発明は、ポリイミド溶液の回転粘度の調節がほとんどできなかつた従来公知の方法と比較して、非常に優れた方法である。

また、この発明の方法によれば、イミド化率が高くしかも重合度が大きいポリイミドが、約60°C以上の高温で、完全に均一に溶解している高濃度のポリイミド溶液を得ることができる。

この発明の方法によつて得られるポリイミド溶液中のポリイミドは、構造式



で示される構成単位を主鎖として主に有するポリイミドであつて、このイミド化率が約90%以上、特に95%以上であり、その対数粘度（温度50°C、濃度0.5g/100ml P-クロルフェノールで測定）が約0.7~6、特に0.8~4であるポリマーである。

この発明の方法によつて得られるポリイミド溶液は、その溶液を薄膜に形成し次いでその薄膜か

ら溶媒を除去することによつて、優れた性能を有するポリイミドフィルムを容易に製造することができる。

以下、この発明の方法について、さらに具体的に詳しく説明する。

この発明の方法において使用するテトラカルボン酸成分は、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類を主成分とするものであり、好まし

5

くは、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類が、テトラカルボン酸成分の全量の約45モル%以上、特に好ましくは約50~100モル%、さらに好ましくは80~100モル%の割合で配合されていけばよい。

前記の3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類とは、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、その酸無水物、およびその酸と低級アルコールとのエステル化物、さらにそれらの混合物のいずれかであり、特に、この発明では、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDAと略記することもある)を主成分とするテトラカルボン酸成分を使用することが好適である。

この発明では、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類(3, 3', 4, 4'-体とも言う)と共に、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類、(2, 3, 3', 4'-体とも言う)を併用する場合には、3, 3', 4, 4'-体と2, 3, 3', 4'-体との使用量比がほぼ等しくなるまで、20 3, 3', 4, 4'-体を使用することができる。

また、この発明では、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類の配合割合が、テトラカルボン酸成分の全量の約70モル%以上、特に75モル%以上、さらに好ましくは80~100モル%であると、生成するポリイミドが、物性の優れたポリイミドフィルムとなるので好適である。

前記テトラカルボン酸成分として、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類と共に使用することができる他のテトラカルボン酸としては、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類のほかに、例えば、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸類、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸類、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン類、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン類、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル類、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)チオエーテル類、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン類、2, 3, 6, 7-ナフタレンテ40トラカルボン酸類、ピロメリット酸類などを挙げることができるが、特にそれらのテトラカルボン酸二無水物が好適である。

この発明の方法において、テトラカルボン酸成

6

分中に、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類の含有割合が少ないと、性能の優れたポリイミドが得られないことがあつたり、重合・イミド化によつて不均一なポリイミド溶液ができたり5するので好ましくない。

この発明の方法において使用する芳香族ジアミン成分は、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを主成分とするものであり、好ましくは、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(以下、DADEと略記することもある)が芳香族ジアミン成分の全量の約50%以上、特に70~100モル%の割合で配合されていけばよい。

前記の芳香族ジアミン成分として、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルと共に使用することができる他の芳香族ジアミン化合物としては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン-2, 2'-ベンチジン、3, 3'-ジメトキシベンチジン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルプロパン-2, 2', 3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンなどを挙げることができる。

この発明の方法において、芳香族ジアミン成分中に、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルの含有割合が少ないと、高性能のポリイミドができなかつたりすることがあるので適当ではない。

この発明では、テトラカルボン酸成分として、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類単独、芳香族ジアミン成分として、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル単独で使用すると、性能の優れたポリイミドフィルムが形成できるので特に好ましい。

この発明の方法においては、テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とを、両成分のモル比が実質的に1となるような割合で使用して、重合・イミド化させるのであるが、両成分の使用量のモル数は、かならずしもまったく等しくなくてもよく、いずれか一方の成分が、他の成分に対して10モル%以内、等に5モル%以内となるような割合であれば、他の成分に対して過剰に配合されていてもよい。しかし一般に前記両成分の使用モル比が1からずれるに従つて、高重合度のポリイ

ミドが生成しなくなる。

この発明の方法において使用する溶媒は、フェノール化合物であるが、使用するモノマー成分および生成したポリイミドを十分に溶解することができ、融点が100°C以下、特に80°C以下であつて、しかも沸点が300°C（常圧）以下、特に280°C（常圧）以下であるフェノール化合物が好ましい。

そのようなフェノール化合物としては、フェノール、*m*-クレゾール、あるいはハロゲン化フェノールが好ましい。ハロゲン化フェノールとしては、特に、フェノールのベンゼン核の水素がハロゲン原子（塩素、臭素など）で置換されているモノハロゲン化フェノール、または、前記モノハロゲン化フェノールのベンゼン核の水素が低級アルキル基（例えば、メチル基、エテル基、プロピル基など）で置換されているモノハロゲン化アルキルフェノールが好適である。そのモノハロゲン化フェノールとしては、例えば、*o*-クロルフェノール、*m*-クロルフェノール、*p*-クロルフェノール、*o*-ブロムフェノール、*m*-ブロムフェノール、*p*-ブロムフェノールを挙げることができ、モノハロゲン化アルキルフェノールとしては、2-クロルー4-ヒドロキシトルエン、2-クロルー5-ヒドロキシトルエン、3-クロルー6-ヒドロキシトルエン、4-クロルー2-ヒドロキシトルエン、2-ブロム-4-ヒドロキシトルエン、2-ブロム-5-ヒドロキシトルエン、3-ブロム-6-ヒドロキシトルエン、4-ブロム-2-ヒドロキシトルエンなどを挙げることができる。

特に、この発明の方法においては、フェノール化合物として、フェノール、*o*-、*m*-、又は*p*-クロルフェノール、*o*-、*m*-、又は*p*-ブロムフェノール、2-クロルー4-ヒドロキシトルエン、2-クロルー5-ヒドロキシトルエン、3-クロルー6-ヒドロキシトルエン、あるいはそれらの2種以上の混合物を使用すると、ポリイミドの溶解性の点から好適である。

この発明の方法では、前述のフェノール化合物の他の有機極性溶媒を少量加えて、混合溶媒として使用してもよいが、その場合には、他の有機極性溶媒の添加割合は、全溶媒の30容量%以下、特に15容量%以下にすることが望ましい。フェノール化合物以外の有機極性溶媒は、生成するポリイ

ミドに対する溶解性を低下させたり、重合・イミド化に悪影響を与えることがしばしばある。

この発明の方法においては、まず、前述のテトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とを、前述のフェノール化合物の溶媒中で、100~200°C、好ましくは120~195°Cまで昇温しながら、約0.1~5時間、好ましくは0.1~3時間前重合して、重合液の回転粘度（140°C）が約50ポアズ以下、好ましくは20ポアズ以下、特に好ましくは15ポアズ以下であつて、ポリマーが均一に溶解している透明な重合液とするのである。

前述の前重合においては、反応系を解放系として重合およびイミド化反応で生成する水を水蒸気として系外に取出し除去しながら反応を行なわせてもよく、あるいは、反応系の密閉系として反応で生成する水を反応系内に滞留させたまま反応を行なわせてもよい。一般的に、前述の前重合を解放系で行うと、前重合時間が短くなり、また前重合を密閉系で行うと、前重合時間が長くなる。

また、前述の前重合において、昇温すべき温度は、使用した溶媒の沸点以下、特に溶媒の沸点より2~5°C以上低い温度にすることが好ましい。

さらに、前述の前重合は、常圧または加圧のいずれで行つてもよい。

前述の前重合に供するテトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分との溶液は、両成分を、フェノール化合物の融解液に添加して溶解することによつて調製することができ、その両成分の合計濃度が、2~30重量%、特に5~25重量%、さらに5~20重量%であることが好ましい。

この発明の方法においては、前述の前重合に続いて、前述のようにして製造された前重合液を、密閉系で、水の存在下に、反応系の水分圧および重合液の水分率が、それぞれ特定の範囲内で一定（平衡）となるまで、100~300°Cの重合温度で、後重合して、目標とする回転粘度を有する高濃度のポリイミドのフェノール化合物溶液を得るのである。

この発明では、反応系の密閉状態とは、必ずしも、後重合の反応系を完全に密閉した状態のみを意味するものではなく、反応系の気相の気体が自由に流動して系外に放出されることがなく、あるいは、反応系の気相に適当な気体が供給され流通して系外に放出することが継続的に行なわれる

ことがない状態、すなわち、反応系内の気相の水蒸気が連続的または継続的に系外へ放出されないような状態のことである。したがって、この発明では、例えば、反応系内の全圧を調節するために一時的に気体を供給したり放出することは、かまわないのであり、また、反応系への液体の供給および反応系外への重合液の流出などはかまわないのである。しかし、その発明では、後重合においては、できるだけ系内外での物質の移動がない密閉状態が最適である。

前述の後重合において使用される前重合液は、140°Cでの回転粘度が50ポアズ以下、特に、20ポアズ以下であつて、ポリマー濃度が、2~30重量%、特に5~25重量%であることが好ましい。

また、前述の後重合において、後重合の反応温度は、100~300°Cの範囲内であればよいが、この発明では、特に、反応温度が100以上であつて使用した溶媒の沸点（常圧）以下、さらに120°C以上であつて使用した溶媒の沸点（常圧）より5°Cより低い温度であることが好適である。

さらに、その後重合では、反応温度を前述の範囲内の適当な温度に一定に維持していることが適当である。

前述の後重合において、その反応系の水分率は、0.01~20 kg/cm³、好ましくは0.02~10 kg/cm³、特に好ましくは0.1~8 kg/cm³程度の範囲内とするのであり、さらにその反応系の重合鋭気的水分率は、0.01~10%、好ましくは0.1~8%、特に好ましくは0.2~5%程度の範囲内とするのである。この発明では、反応系の水分圧および重合液の水分率が增大するに従つて、低い重合度のポリイミドを含有する低い回転粘度のポリイミド溶液が得られる。

前述の後重合において、ポリイミドを3~30重量%で含有する前重合液を、密閉系で、水の存在下、100°C~溶媒の沸点以下の適当な温度に維持して後重合すると、反応系の水分圧および重合液の水分率が時間の経過と共に変化しなくなり一定（平衡）となると共に、重合液の回転粘度が時間の経過と共に変化しなくなり一定（平衡）となるのである。

この発明の方法においては、後重合の初期に必要なに応じて水を添加して、密閉された重合反応系に存在する水の含有量を、予め測定された「重合

液の水分率または反応系の水分圧と重合度（重合液の回転粘度）との関係」から決められた目標値にしておくことによつて、その状態で重合を適当な時間続けると反応系の水分圧および重合液の水分率が、最終的に変化せず一定となり、その結果、その最終的に到達する重合度の回転粘度も比較的低い値で一定となるので、水の添加量などによつて重合液の最終の回転粘度を調節することができる。

10 前述の後重合での水の添加量（又は重合液中の含有量）は、重合液中のポリイミド1gあたり水約0.8g以下の割合となるような量であればよく、特にポリイミド1gあたり水0.001~0.6gの割合となるような量であることが好ましい。

15 この発明において、前重合および後重合は、同一の反応系内で実質的に連続して反応を行つてもよく、あるいは、前重合と後重合とを別々の反応系で順次行つてもよい。

また、前重合および後重合は、バッチ方式、または回分方式、さらに連続的なプロセスで、反応を行うことができる。

さらに、前重合および後重合は、適当な不活性ガス雰囲気で行うことが好ましく、特に窒素ガス雰囲気で行うのが好ましい。

25 この発明の方法によつて得られるポリイミド溶液は、140°Cで測定した回転粘度が1~5万ポアズ、特に5~10000ポアズ、さらに10~5000ポアズであつて、ポリイミドを5~30重量%含有している均一なポリイミド溶液である。

30 前述のポリイミド溶液は、ポリイミドフィルム製造用のドープ液として好適に使用できると共に金属線被覆用のワニスなどとしても使用することができる。

以下、この発明の実施例を示す。

35 実施例において、水蒸気分圧（水分率）は、全圧から溶媒の蒸気圧および最初に充填した窒素ガスの分圧を引いた値である。また重合液の水分率は、重合液中の水の量を、カールフィツシャー型測定機（京都電子工業K.K.社製Mk-SS）で測定し、算出した。

重合液の回転粘度は、東京計測K.K.社製ビスメトロンを使用して、140°Cで測定した。

さらに重合液中のポリイミドの対数粘度は、測定温度50°C、濃度0.5g/100ml溶媒で、溶媒とし

てp-クロルフェノールを使用して測定し、算出した値である。

またポリイミドのイミド化率は、赤外吸収スペクトルのイミド結合の吸収ピーク (1780cm^{-1}) によつて算出した。

実施例 1～6

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA) 14.71 g (約0.05モル) と、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (DADE) 10.01 g (約0.05モル) とを、p-クロルフェノール181.30 gと共に、解放された反応容器 (ガラス製、冷却器付) に入れて、攪拌しながら1時間で160℃まで昇温して、溶解および重合とイミド化との前重合させて、ポリイミド (イミド化率90%以上、対数粘度1.02) を含有し、回転粘度 (140℃) が11ポアズである均一で透明な前重合液を製造した。

そのポリイミドを含有する前重合液を11 g (約8 ml) を、ガラスコーティングオートクレーブ (内径1.5cm、深さ10cm) に入れ、さらに第1表に示す量の水を添加するかまたは添加せず、気相を窒素ガスで置換した後、反応系を密閉して、反応液を180℃に昇温し、その温度に維持して後重合を行つた。後重合において、反応液の回転粘度は、時間と共に増大し、20時間以後では、いずれも一定になつた。その20時間後の反応系の水分圧、および重合液の水分率、さらに20時間後の重合液の回転粘度 (140℃) およびその重合液中のポリイミドの対数粘度を第1表に示す。

第 1 表

実施例	後重合の反応条件				20時間後の反応系の状態			重合液およびポリイミド	
	溶媒の種類	水の添加量 (ml)	反応温度 (℃)	反応時間 (hr)	重合液水分率 (%)	系の圧力		重合液の回転粘度 (140℃) (ポアズ)	ポリイミドの対数粘度 (50℃)
						全圧 (kg/cm ²)	水分圧 (kg/cm ²)		
1	P-クロルフェノール	0	180	20	0.92	2.0	0.6	900	2.01
2	//	0.06	//	//	1.45	2.3	0.9	760	1.98
3	//	0.18	//	//	1.57	2.8	1.4	330	1.80
4	//	0.24	//	//	1.72	3.7	2.3	120	1.58
5	//	0.36	//	//	2.45	4.3	2.9	82	1.50
6	//	0.48	//	//	2.68	5.0	3.6	37	1.33

実施例1で得られた重合液からなるポリイミド溶液を、100℃に加熱して、ガラス板上に一定の厚さに流延して、その溶液の薄膜を形成した後、真空乾燥器を使用して、圧1mmHg、温度約140℃、乾燥時間約1時間で、p-クロルフェノールの大部分を蒸発して除去し、ポリイミドフィルムを形成し、さらにそのポリイミドフィルムを熱風乾燥器中で300℃まで徐々に加熱して、残留p-クロルフェノールを実質的に除去してポリイミドフィルムを製造した。そのポリイミドフィルムは、厚さが32μであり、引張強度 (破断点強度) が20.5kg/cm²であつて、伸び率が86%であつた。またそのポリイミドフィルムは、熱分解温度が525℃以上という優れた耐熱性を有していた。他の実施例から得られた重合液からも、実施例1の重合液から得られたとほぼ同様の物性を有するポリイミドフィルムが得られた。

実施例 7～9

溶媒を3-クロルー6-ヒドロキシトルエンにかえて、反応温度を170℃にかえ、さらに第1表に示す量の水を後重合の前に添加したほかは、実施例1と同様に実施して、ポリイミド溶液を製造した。その結果を第1表に示す。

実施例7～9から得られた重合液のポリイミド溶液を使用して、実施例1と同様にしてポリイミドフィルムを製造した。その実施例7の重合液から製造されたポリイミドフィルムは、引張強度が19.1kg/cm²であり、伸び率が94%であつた。

実施例	後重合の反応条件				20時間後の反応系の状態			重合液およびポリイミド	
	溶媒の種類	水の添加量 (ml)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	重合液 水分率 (%)	系の圧力		重合液の回転粘度 (140°C) (ポアズ)	ポリイミドの対数粘度 (50°C)
						全圧 (kg/cm ²)	水分圧 (kg/cm ²)		
7	3-クロル-6-ヒドロキシトルエン	0	170	//	0.81	1.3	0.2	300	1.78
8	//	0.15	//	//	1.19	2.3	1.2	68	1.46
9	//	0.30	//	//	1.73	3.1	2.0	38	1.34

実施例 10~13

溶媒をフェノールにかえ、第2表に示す量の水を後重合の前に添加したほかは、実施例7と同様に実施した。その結果を第2表に示す。

実施例 14~17

重合に使用したs-BPDAの使用量を8.00gにかえ、DADEの使用量を5.44gにかえ、さらに溶媒の使用量を121gにかえたほかは、実施例10と同様に前重合をし、得られた前重合液11gに第2*

*表に示す量の水を添加して後重合を行つたほかは、実施例10と同様に実施した。

その結果を第2表に示す。

実施例 18~19

15 溶媒フェノールの使用量を76.2gにかえて前重合し、第2表に示す量の水を後重合の前に添加して後重合したほかは、実施例10と同様に実施した。その結果を第2表に示す。

第 2 表

実施例	後重合の反応条件					20時間後の反応系の状態			重合液およびポリイミド	
	溶媒の種類	ポリイミド濃度 (wt%)	水の添加量 (ml)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	重合液 水分率 (%)	系の圧力		重合液の回転粘度 (140°C) (ポアズ)	ポリイミドの対数粘度 (50°C)
							全圧 (kg/cm ²)	水分圧 (kg/cm ²)		
10	フェノール	約12	0	170	20	0.86	1.4	0.3	1050	2.10
11	//	//	0.1	//	//	1.21	1.9	0.8	420	1.92
12	//	//	0.2	//	//	1.69	2.4	1.3	220	1.78
13	//	//	0.3	//	//	1.85	2.8	1.7	105	1.64
14	//	約10	0	//	//	0.87	1.3	0.2	480	2.06
15	//	//	0.1	//	//	1.34	1.9	0.8	98	1.91
16	//	//	0.2	//	//	1.37	2.2	1.1	40	1.83
17	//	//	0.3	//	//	1.85	2.9	1.8	20	1.62
18	//	約15	0	//	//	0.89	1.4	0.3	4600	2.08
19	//	//	1.5	//	//	1.68	2.1	1.0	1880	1.92

実施例 20~23

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA) 5.00g と 2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (a-BPDA) 5.00g と DADE 6.81g とを、p-クロル

40 フェノール123.0g と共に、ガラスコーティングオートクレーブ (内径4.5cm、深さ17cm) に入れ、第3表に示す量の水を添加するか、または添加せず。気相を窒素ガスで置換した後、重合反応系を密閉して、反応液を180°Cに昇温し、その温度に

維持し、前重合と後重合とを連続して行つた。重合反応液の回転粘度は、時間と共に増大し、重合時間が25時間を経過した後には一定になった。その25時間後の反応系の水分圧および重合液中の水分率、さらに重合液の回転粘度(140°C)およびその重合液中のポリイミドの対数粘度を第3表に示す。

実施例20で得られた重合液からなるポリイミド溶液を140°Cに加熱してガラス板上に一定の厚さに流延して、その溶液の薄膜を形成した後、真空乾燥器を使用して、圧力1 mmHg、温度約140°C、乾燥時間約1時間でp-クロルフェノールの大部分を蒸発して除去し、ポリイミドフィルムを形成し、さらにそのポリイミドフィルムを熱風乾燥器中で300°Cまで徐々に加熱して残留p-クロルフ

エノールを実質的に除去してポリイミドフィルムを製造した。そのポリイミドフィルムは厚さが5 μ であり、引張強度が14.0kg/mm²であり、伸び率が70%であつた。またこのポリイミドフィルムは、熱分解温度が460°C以上という優れた耐熱性を有していた。

実施例 24~25

重合温度および反応時間を第3表に示すようにしたほかは、実施例20と同様に実施して、ポリイミド溶液を製造した。その結果を第3表に示す。

実施例 26~29

溶媒をフェノールにかえて、反応温度を170°Cにかえ、さらに第3表に示す量の水を添加したほかは、実施例20と同様に実施して、ポリイミド溶液を製造した。その結果を第3表に示す。

第 3 表

実施例	重合の反応条件					25時間後の反応系の状態			重合液およびポリイミド	
	溶媒の種類	ポリイミド濃度 (wt%)	水の添加量 (ml)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	重合液水分率 (%)	系の圧力		重合液の回転粘度 (140°C) (ポアズ)	ポリイミドの対数粘度 (50°C)
							全圧 (kg/cm ²)	水分圧 (kg/cm ²)		
20	p-クロルフェノール	約12	0	180	25	0.87	2.4	1.3	480	2.20
21	//	//	0.5	//	//	1.10	3.0	1.9	390	2.11
22	//	//	1.0	//	//	1.32	3.3	2.2	180	1.80
23	//	//	1.5	//	//	1.79	3.9	2.8	120	1.64
24	//	//	0	195	//	0.79	3.0	1.9	310	1.98
25	//	//	0	165	35	0.75	2.0	0.9	750	2.34
26	フェノール	//	0	170	25	0.81	1.8	0.7	520	2.25
27	//	//	0.5	//	//	1.13	2.0	0.9	360	2.06
28	//	//	1.0	//	//	1.31	2.2	1.1	270	1.89
29	//	//	1.5	//	//	1.81	2.5	1.4	133	1.68